

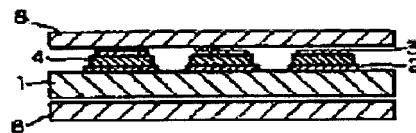
MANUFACTURE OF PIEZOELECTRIC ELEMENT UNIT AND INK JET HEAD EMPLOYING IT

Patent number: JP11179906
Publication date: 1999-07-06
Inventor: KOBATA YASUTAROU; AKIYAMA ZENICHI;
FUJISAWA ETSUKO
Applicant: RICOH KK
Classification:
- **international:** B41J2/045; B41J2/055; B41J2/16; H01L41/09;
H01L41/22
- **european:**
Application number: JP19970352506 19971222
Priority number(s): JP19970352506 19971222

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11179906

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a piezoelectric element having high piezoelectric constant at low cost while simplifying the manufacturing process by suppressing evaporation of compositional components from a piezoelectric at the time of sintering. **SOLUTION:** A method for manufacturing a piezoelectric element unit having a function for deforming a part of a basic body 1 through electromechanical conversion effect by applying a field between upper and lower electrodes 2, 3 formed on the basic body 1 while sandwiching a piezoelectric 4. A piezoelectric material (paste) is screen printed onto the lower electrode 2 arranged on the basic body 1 or an intermediate layer and then it is heated and fired with the basic body 1 and the piezoelectric material being sandwiched by shielding bodies 8. According to the method, vapor pressure of the compositional elements or molecules of the piezoelectric 4 is increased in the heating/firing atmosphere and evaporation of the compositional elements is suppressed.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-179906

(43)公開日 平成11年(1999)7月6日

(51) Int.Cl.⁶
 B 41 J 2/045
 2/055
 2/16
 H 01 L 41/09
 41/22

識別記号

F I
 B 41 J 3/04
 H 01 L 41/08
 41/22

103 A
 103 H
 C
 Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-352506

(22)出願日 平成9年(1997)12月22日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号(72)発明者 木幡 八州太郎
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内(72)発明者 秋山 善一
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内(72)発明者 藤沢 悅子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

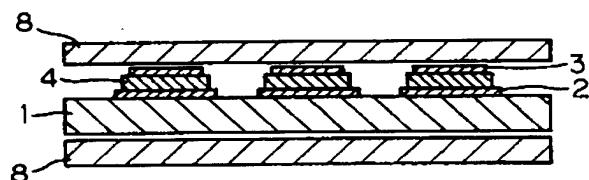
(74)代理人 弁理士 高野 明近

(54)【発明の名称】圧電素子ユニットの製造方法及び圧電ユニットを用いたインクジェットヘッド

(57)【要約】

【課題】 圧電材料の焼成時における該材料からの構成成分の蒸発を抑制し、圧電定数の大きい圧電体を低コストでしかも製造工程を低減して製造すること。

【解決手段】 基体上に、上下電極に挟まれた圧電体を形成し、電極間への電界の印加により、電圧-機械変換効果によって基体の一部を変形させる機能を持つ圧電素子ユニットの製造方法であって、基体又は中間層上に配置された下部電極上に圧電材料(ペースト)をスクリーン印刷し、その後前記基体及び前記圧電材料を遮蔽体によって挟み込んだ状態で加熱・焼成することにより、加熱・焼成雰囲気中での圧電体の構成元素または分子の蒸気圧を高くし、それによって圧電体の構成成分の蒸発を抑制する。



(2)

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に配置された下部電極上に圧電材料をスクリーン印刷し、その後前記圧電材料を加熱・焼成して圧電体を形成する際、前記圧電材料及び基体を遮蔽体によって挟み込むことにより、加熱・焼成雰囲気中の前記圧電材料の構成元素又は分子の蒸気圧を高くすることを特徴とする圧電素子ユニットの製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載された圧電素子ユニットの製造方法において、前記遮蔽体は酸化マグネシウム、アルミナ、セラミックスや、イットリウム、セリウム、マグネシウム、カルシウムの酸化物を少なくとも一つ含んだ部分安定化または完全安定化された酸化ジルコニアからなるセラミック板であることを特徴とする圧電素子ユニットの製造方法。

【請求項3】 請求項2に記載された圧電素子ユニットの製造方法において、前記セラミック板は平面度0.05mm以内、表面荒さ(R_{max}) $7\mu m$ 以下であることを特徴とした圧電素子ユニットの製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載された圧電素子ユニットの製造方法において、前記遮蔽体は、基体上に予め印刷形成された圧電材料層に対応して、電極パターンを印刷したグリーンシートを張り合わせて形成しつつ、上部電極を同時に形成するものであることを特徴とする圧電素子ユニットの製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれに記載された圧電素子ユニットの製造方法において、前記基体がシリコン単結晶であり、かつ前記基体と圧電素子ユニット間に1層以上からなる中間層を配置させたことを特徴する圧電素子ユニットの製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至4項のいずれかに記載された製造方法によって製造された圧電素子ユニットを備えたインクジェットヘッドであって、エッティングにより圧電材料層と対応して形成された圧力室とを備え、圧電体に電圧を加え、圧力室内のインクをノズルより吐出することにより記録を行うことを特徴とするインクジェットヘッド。

【請求項7】 請求項5に記載された前記基体がシリコン単結晶であり、かつ前記基体と圧電素子ユニット間に1層以上からなる中間層を配置させたことを特徴としたインクジェットヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は信頼性が高く、効率よく圧電体の電気機械変換を伝達する圧電素子ユニット及びその製造方法、及び、圧電素子ユニットを用いた圧電アクチュエータ、およびそれを用いたインクジェットヘッドに関するものである。

【0002】

【従来の技術】圧電素子ユニット、例えば、インクジェットヘッドの場合、多数の圧電素子を高密度に可動板に

形成する必要がある。以前はそれぞれの圧電素子を形成後、可動板に接着されていたため、接着時の取扱上の制約から、圧電素子を小さくすることが困難であり、ヘッドの小型化を進める上で障壁となっていた。圧電素子を電気-機械変換層形成法において周知の真空成膜法であるスパッタ、CVDやゾルーゲルなどは全面デポによるパターニングにより工程が煩雑になり、コストが高くなる。特開平8-281944号公報に示されるゾルーゲル(sol-gel)法により圧電膜を形成する場合、特に、ゾルーゲル法では1回の塗布による膜厚が0.1μm以下と小さいために、加圧室基板をたわませるだけの膜厚を形成するには、多数回塗布する必要があり、作製工程がさらに多くなる。またこれらの方針で形成された膜は、膜厚方向における組成の均一化が難しく、圧電特性の再現性が悪い。国際公開第93/22140号パンフレット(1997)に示されるスパッタリング法による圧電膜の場合、成膜速度が稼げず、所望する膜厚を得ようとする場合、膨大な時間を必要とする。

【0003】そこで、特開平5-29675号公報に示されるように、最新ではPZT等圧電体の仮焼粉をペースト加工し、スクリーン印刷法により形成する方法が提案されている。スクリーン印刷はパターニング工程が不要であり、可動版上に圧電素子を低成本で簡便に形成することができる。

【0004】一方、小型な圧電体を用いて、かつ大きな変異量を得るためにには、圧電定数の大きな圧電体を作製する必要がある。結晶粒径の大きな誘電率や圧電定数の大きな圧電体を得るために、焼成温度を高くして圧電体を焼成する必要がある。しかし、スクリーン印刷で作製される圧電素子は、体積に対する表面積の割合が高いため、温度上昇に伴い圧電体から鉛が抜けやすく、結晶形が崩れ誘電率や圧電定数が減少するという欠点がある。

【0005】そこで、圧電体からの鉛抜けを防止するために、鉛雰囲気中で圧電体を加熱・焼成する方法が考えられている。従来は、(1) 焼成炉内に鉛粉末を入れた容器を設置して圧電体が印刷された基板とともに焼成・加熱する方法、(2) 鉛を含むPbOペーストを圧電体を形成する同じシリコンウエハなどの基板又は別の媒体用基板上に印刷する方法(特開平7-205431号公報参照)、又は、(3) 前記ペーストを印刷した媒体用基板と圧電体を印刷した基板を交互に基板台に配置し、焼成炉中で加熱・焼成を行うといった製造方法が採用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記(1)の焼成炉内に鉛粉末を入れた容器を設置して圧電体が印刷された基板とともに焼成・加熱する方法では焼成のバッチ毎に鉛粉末の入った容器を設置する必要がある。前記(2)の鉛を含むPbOペーストを圧電体を形成する同じシリコンウエハなどの基板上又は別の媒体用基板上に印刷する

(3)

3

方法及び、前記(3)の前記ペーストを印刷した媒体用基板と圧電体を印刷した基板を交互に基板台に配置し、焼成炉中で加熱・焼成を行う方法については、前者は基板上に前記ペーストを形成するため、一枚の基板から取り出すことのできる素子数を減少させてしまうため、量産性に乏しく、後者は別に媒体用基板を設ける必要があるため、焼成炉中で一度に加熱・焼成できる基板の数が少なくなる。さらに、上記ペーストを印刷するという製造工程が増える。その結果、材料コスト・製造時間が上昇し、ヘッドの生産コストを押し上げるという結果になっている。よって低コストで高品質の圧電素子ユニットの製造のためには、簡易かつ効率的に圧電体からの鉛抜けを抑制する製造方法または構成の実現が必要である。

【0007】本発明は、以上の点に鑑みなされたものであって、信頼性が高く、効率よく圧電体の電気機械変換を伝達する圧電素子ユニットの製造方法に関して、焼成時における圧電体からの構成部分の蒸発を抑制し、圧電定数の大きい優れた圧電体を直接形成することが可能で、かつ製造工程・コストを少なくすることが可能となる圧電素子ユニットの製造方法または構成を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、基体上に配置された下部電極上に圧電材料をスクリーン印刷し、その後前記圧電材料を加熱・焼成して圧電体を形成する際、前記圧電材料及び基体を遮蔽体によって挟み込むことにより、加熱・焼成雰囲気中での前記圧電材料の構成元素又は分子の蒸気圧を高くする圧電素子ユニットの製造方法である。

【0009】請求項2の発明は、請求項1に記載された圧電素子ユニットの製造方法において、前記遮蔽体は酸化マグネシウム、アルミナ、セラミックスや、イットリウム、セリウム、マグネシウム、カルシウムの酸化物を少なくとも一つ含んだ部分安定化または完全安定化された酸化ジルコニウムからなるセラミック板である圧電素子ユニットの製造方法である。

【0010】請求項3の発明は、請求項2に記載された圧電素子ユニットの製造方法において、前記セラミック板は平面度0.05mm以内、表面荒さ(Rmax)7μm以下である圧電素子ユニットの製造方法である。

【0011】請求項4の発明は、請求項1に記載された圧電素子ユニットの製造方法において、前記遮蔽体は、基体上に予め印刷形成された圧電材料層に対応して、電極パターンを印刷したグリーンシートを張り合わせて形成しつつ、上部電極を同時に形成するものである圧電素子ユニットの製造方法である。

【0012】請求項5の発明は、請求項1乃至4のいずれに記載された圧電素子ユニットの製造方法において、前記基体がシリコン単結晶であり、かつ前記基体と圧電素子ユニット間に1層以上からなる中間層を配置させた圧電素子ユニットの製造方法である。

(3)

4

【0013】請求項6の発明は、請求項1乃至4項のいずれかに記載された製造方法によって製造された圧電素子ユニットを備えたインクジェットヘッドであって、エッチングにより圧電材料層と対応して形成された圧力室とを備え、圧電体に電圧を加え、圧力室内のインクをノズルより吐出させることにより記録を行うインクジェットヘッドである。

【0014】請求項7の発明は、請求項5に記載された前記基体がシリコン単結晶であり、かつ前記基体と圧電素子ユニット間に1層以上からなる中間層を配置させたインクジェットヘッドである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の構成を説明する。図1に本発明が適用可能な圧電素子ユニットの概略図を示す。基体1上に、上下電極2、3間に挟まれた電気一機械変換効果を示す圧電材料層4が形成され、電界印加に対して基体の一部を変形させる。さらに、図2に示すように、基板1の一部に圧電素子に対応して圧力室5を形成し、ノズルプレート6を接合することによって、電極への電界印加によって圧力室中のインクがノズル7から吐出されるインクジェット圧電ヘッドが構成される。

【0016】基体1は加工性に優れ、機械的強度が高く、熱処理・焼成温度で不活性の材料であれば、特に規制されるものではなく、シリコン基板であっても、セラミックスであっても、金属であってもよく、また複数の材料による構造体から構成されていてもよい。

【0017】電極材料としては、熱処理・焼成温度での高温酸化雰囲気に耐える導体であればよく、白金や白金族元素(Pd, Rh, Ir, Ru)などの高温融点貴金属類、およびそれらの合金を主成分とする電極材料が安定性の点からもっとも好ましい。

【0018】下部電極層上の圧電材料層4にはPZT系セラミックスが好ましい。またPZTに第三成分を加えたマグネシウムニオブ酸鉛系、ニッケルニオブ酸鉛系、マンガンニオブ酸鉛系、アンチモンスズ酸鉛系、チタン酸鉛系、更には、これらの複合材料が用いられる。なお、PZT系の材料に、ランタン、バリウム、ニオブ、亜鉛、セリウム、クロム、コバルト、ストロンチウム、イットリウム、タンタル、タンゲステン、ニッケル、マンガン等の酸化物やそれらの化合物を添加した材料も好適である。スクリーン印刷法により、一回の印刷工程で10ないし20μmの膜厚を形成できる。乾燥後、圧電材料層4を基体1で挟むように遮蔽体8を配置し、900～1100℃の温度で大気中にて焼成させる。

【0019】遮蔽体8には、PZT焼成温度において十分耐性を持ち、鉛蒸気に対して気密性が高く、反応性が低い材料、例えば、酸化マグネシウム、アルミナ、セラミックスやイットリウム、セリウム、マグネシウム、カルシウムの酸化物を少なくとも一つ含んだ部分安定化または完全安定化された酸化ジルコニウム等のセラミック

(4)

5

板が望ましい。この遮蔽板は一般にセッターと呼ばれるものに相当する。そのセッターの平面性、表面性は焼成するセラミックスの形状的変動を大きく支配する。平面度が悪い場合には部分的な接触により、焼成中のセラミックス収縮に不均一なところを与えててしまう。また表面粗さも同様な不具合を生じてしまう。本発明では、これら平面度、表面粗さの最適化を行い、80mm角の面積において、平面度0.05mm以内、表面粗さ(R_{max}) $7\mu m$ 以下であれば何等支障がないことがわかつた。

【0020】(実施例1)日本ファインセラミックス社製YSZ(セラフレックスA)基板1に、白金ペーストをスクリーン印刷し、下部電極2を $5\mu m$ 形成する。続いて、下部電極上にPZT、例えば、Nb0.5mol添加 Pb(Zr0.52T_i0.48)O₃をスクリーン印刷し、150℃で30分間乾燥する。乾燥後、図5に示す遮蔽体8として、80mm角で板厚1mmのYSZ板を圧電材料4上に接するように配置し、焼成炉において大気中で900～1200℃の温度で2時間焼成した。PZT焼成後、上部電極層3をスクリーン印刷で焼き付けにより形成した。その結果いずれのセラミック板を用い*

*た場合も、遮蔽体を用いない場合に比べPZTの結晶性が向上し、圧電定数が増加した。

【0021】(実施例2)さらにそれぞれのセラミック板の鉛との反応性を調べるために、30回のPZT焼成を行った後の深さ方向の鉛拡散について調べた。その結果を図3に示す。酸化マグネシウムがもっとも鉛拡散が少なく、アルミナは他の二つのセラミックに比べ、鉛が深く拡散した。しかし、酸化マグネシウムは温度変化に対して不安定で、スループットの点で好ましくない。よって酸化ジルコニウムが信頼性の点でも鉛拡散抑制の点でより好ましい。

【0022】(実施例3)次に、セラミックの表面性(平面度、表面粗さ)と、PZTの鉛抜け抑制の効果について相関を調べた。その結果を表1に示すように、表面粗さが $70\mu m$ と $20\mu m$ の遮蔽板は、あまりPZTからの鉛抜け抑制の効果は見られなかったが、表面粗さ $7\mu m$ で平面度が $0.05\mu m$ 以下のセラミック板では遮蔽効果がよく確認できた。

【0023】

20 【表1】

表1 セラミック板の表面特性と鉛抜け抑制効果の相関

平面度\表面粗さ(R_{max})	70 μm	20 μm	7 μm
0.01mm	×	×	○
0.05mm	×	×	○
0.1mm	×	×	△

(1インチ角で板厚1mmのイットリウム安定化ジルコニウムを板を使用)

【0024】(実施例4)図4(A)に示すように、PZT焼成時の遮蔽体として、上部電極層3が印刷されたグリーンシート9を用いることも可能である。グリーンシート9は、例えば、PZT:Pb(Zr0.52T_i0.48)O₃に、バインダ:ポリビニルブチラール、溶媒:トルエン、可塑剤:ブチルフタリルブチルグリコレートなどを混合したスラリーをドクターブレード装置を用いてグリーンシートを形成する。グリーンシート上に上部電極層3となる白金電極層をスクリーン印刷によって、圧電材料層4に対応して $5\mu m$ 形成する。

【0025】図4(B)のPZTペースト乾燥後の下部構造(PZT圧電材料層/下部電極層/基板)に上部構造(グリーンシート/上部電極層)を貼り合わせ、これら積層体を140℃、60kg/cm²で60分間熱圧着した後、焼成炉において大気中で900～1100℃で2時間焼成する。グリーンシートによって上電極/圧電材料層/下電極が覆われることにより、PZTからの鉛抜けを抑制でき、かつ上下電極間に短絡を防止することができる。

【0026】(実施例5)図5に本発明が適用可能なインクジェット圧電ヘッドの概略図を示す。インクジェットヘッドの圧力室を形成する基板は、水晶でも酸化マグネシウムでも、単結晶であれば異方性エッチングが可能

であり、セラミックスでもICPエッティングにより微少な加工が可能である。一方、圧力室を形成基板にシリコン基板を用いる場合、シリコン異方性エッティングがマイクロマシニング技術で確立されており、容易に圧力室を形成することができる利点がある。

【0027】厚さが $300\mu m$ 、面方位が(110)面のシリコン基板(基体)1にインクを吐出させるための圧力室5を形成する。耐シリコンエッティング膜となる酸化シリコン膜を熱酸化法により形成後、膜上にレジストをスピンドルコートにより塗布し、フォトリソグラフィ技術を用いて凹部を形成するためのレジストパターンを形成する。耐シリコンエッティング膜には酸化シリコンだけではなく、窒化シリコン、金属等シリコンエッティング液に対して耐食性を示す膜であればよい。フッ酸系エッティング液にて酸化シリコン膜をエッティング後、さらに90℃の40%KOH水溶液に浸し、異方性エッティングで $2.95\mu m$ エッティングし、凹部を形成する。残ったシリコン基板上の酸化シリコン膜はフッ酸系エッティング液にて剥離する。エッティング量はあらかじめKOH水溶液の濃度、温度、浸透時間を制御することにより、凹部のエッティング量を制御することができる。

【0028】圧力室が形成されたシリコン基板上に、鉛拡散防止の中間層10を形成する。中間層10としては

(5)

7

圧電材料層に含有される鉛等の拡散を防ぐ緻密な材料であるだけでなく、高い韌性・機械的強度、シリコン基板との密着性を持つことが求められ、イットリウム、シリウム、マグネシウム、カルシウムの酸化物で安定化された酸化ジルコニウム膜が好ましい。酸化ジルコニウム膜の形成は、ターゲットに焼結体イットリウム安定化ジルコニウム $8\text{ mol } 1\% \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ を用いて、RFマグネットロンスパッタリングにより行う。ガス圧 $0.1\text{ Pa} \sim 2\text{ Pa}$ (ArとO₂を導入)、放電圧 $80 \sim 150\text{ W}$ 、基板温度 $750 \sim 850^\circ\text{C}$ の成膜条件で、膜厚 $0.2 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 形成する。

【0029】中間層上に、白金ペーストをスクリーン印刷し、下部電極2を $5\text{ }\mu\text{m}$ 形成する。続いて下部電極上にPZT、例えば、Nb $0.5\text{ mol } 1\% \text{添加 Pb} (\text{Zr } 0.52\text{ Ti } 0.48)\text{O}_3$ を厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ スクリーン印刷し、 150°C で30分間乾燥する。乾燥後、イットリウム等によって部分安定化または完全安定化された板厚 1 mm の酸化ジルコニウム板を圧電材料層4上に接するように配置する。PZT上に配置する酸化ジルコニウム板8の表面特性は、接触面において十分な鉛蒸気圧を保つため、平面度 0.05 mm 以内、表面粗さ(Rmax) 0.007 mm 以下であることが望ましい。その後焼成炉において、大気中で $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で2時間焼成する。PZT焼成後、上部電極層3をスクリーン印刷で焼き付けにより形成したり、また、金、銅、スズ等のメッキ可能材料を成膜後、金-スズ、鉛-スズ等のメッキを施す。そして、ステンレス等で作成されたノズルプレート6を圧力室に対応して接合し、インクジェット圧電ヘッドを作成することができる。

【0030】

【発明の効果】請求項1に対応する効果：遮蔽体により圧電素子ユニットを挟み込んで加熱・焼成するため、焼成時に発生する圧電材料から構成する元素または分子の抜けを抑制することができ、圧電定数が大きく高性能の圧電素子ユニットを低成本で提供することができる。

【0031】請求項2に対応する効果：遮蔽体に焼成温度で安定性の高いセラミック材料からなる板を用いるこ

とにより、容易に信頼性の高い圧電素子ユニットを得ることができる。

【0032】請求項3に対応する効果：遮蔽板に表面性の良いセラミック板を用いることにより、より信頼性の高い圧電素子ユニットを提供することができる。

【0033】請求項4に対応する効果：遮蔽体にグリーンシート等を用いて、圧電材料を遮蔽することにより、より効果的に焼成時に発生する圧電材料から構成する元素または分子の抜けを抑制することができ、高性能で信頼性の高い圧電素子ユニットを提供することができる。

【0034】請求項5及び7に対応する効果：シリコン基体と圧電素子ユニット間に1層以上からなる中間層を配置させたため、シリコン基体中への鉛の拡散を防止することができる。

【0035】請求項6に対応する効果：インクジェット(圧電)ヘッドを、請求項1または4のいずれかに記載された製造方法で製造された圧電素子ユニットを用いて製造することにより、低コストで信頼性の高いヘッドを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を適用可能な圧電素子ユニットの概略断面図である。

【図2】 本発明の圧電素子ユニットを用いたインクジェット圧電ヘッドの概略断面図である。

【図3】 セラミック板中の鉛の深さ方向とPb濃度との関係を示す図である。

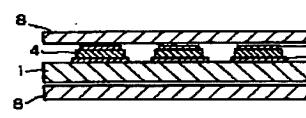
【図4】 遮蔽体としてグリーンシートを用いた圧電素子ユニットの概略断面図である。図4(A)はグリーンシートの形成を、また、図4(B)はグリーンシートを持った圧電素子ユニットの製造方法を説明するための図である。

【図5】 本発明を適用可能な他のインクジェット圧電ヘッドの概略断面図である。

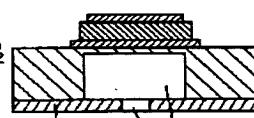
【符号の説明】

1…基体、2…電極、4…圧電材料層(圧電体)、5…圧力室、6…ノズルプレート、7…ノズル、8…遮蔽体、9…グリーンシート、10…中間層。

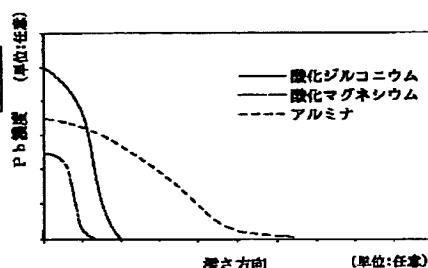
【図1】



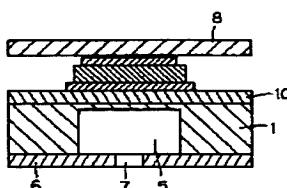
【図2】



【図3】



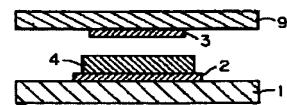
【図5】



(6)

【図4】

(A)



(B)

